



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/politeknik>

Talaş magnezyum atığından hidrojen gazı üretimi ve hız profillerinin incelenmesi

Hydrogen gas production from chip magnesium waste and investigation of rate profiles

Yazar(lar) (Author(s)): Çisem ÖZ¹, Bilge COŞKUNER FİLİZ², Aysel KANTÜRK FİGEN³

ORCID¹: 0000-0003-3611-5128

ORCID²: 0000-0002-2737-119X

ORCID³: 0000-0002-0930-9704

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Öz Ç., Coşkuner Filiz B., Kantürk Figen A., “Talaş magnezyum atığından hidrojen gazı üretimi ve hız profillerinin incelenmesi”, *Politeknik Dergisi*, 21(3): 681-684, (2018).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.gov.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.403972

Talaş Magnezyum Atığından Hidrojen Gazı Üretimi ve Hız Profillerinin İncelenmesi

Araştırma Makalesi / Research Article

Çisem ÖZ¹, Bilge COŞKUNER FİLİZ¹, Aysel KANTÜRK FİGEN^{1*}

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye
(Geliş/Received : 12.06.2017 ; Kabul/Accepted : 02.02.2018)

ÖZ

Son yıllarda, yüksek potansiyele sahip olan enerji taşıyıcısı hidrojenin (H₂) yakıt olarak kullanımı ve mevcut sistemler ile değiştirilmesine yönelik araştırmalar hız kazanmıştır. H₂'nin sıfır emisyonlu üretimi, güvenli depolanması, etkin dağıtımı ve son kullanımda yüksek verimle enerjiye dönüştürülmesi, günlük hayatta kullanımının yaygınlaştırılması için önem arz etmektedir. Hidrojenin üretiminde, fosil temelli kaynaklar yerine sıfır emisyonlu alternatif tekniklerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Özellikle düşük ağırlıklı metaller içerisinde magnezyum (Mg)'un H₂ üretiminde, bu hedefe ulaşmak amacıyla kullanılacak hammaddeler arasında yer almaktadır. Mg ve Mg alaşımları başta otomotiv, uzay mühendisliği, metalürji ve kimya sektörleri olmak üzere pillerde ve katodik koruma gibi alanlarda kullanılırken, %50'lik kısmı atık olarak oluşmaktadır. Ancak, bu atıkların sadece %33'lük kısmı atık yönetimi kapsamında sınıflandırılarak tekrar kullanımı mümkün olmaktadır.

Bu araştırma makalesinde, endüstriyel atık sınıfında yer alan talaş Mg'un H₂ gazı üretiminde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Hidroliz reaksiyonu ile gerçekleşen H₂ üretiminde, ortamda H⁺ iyonlarının geçişini hızlandıracak aktivatörün kullanımı gerekli olup ve klorür tuzları, metaller ve asitler bu amaç doğrultusunda tercih edilmektedirler. Farklı konsantrasyonlardaki sirke çözeltilerinin (% 0.8-4 ağırlık asetik asit, CH₃COOH) hidroliz ortamında aktivatör olarak kullanımı incelenmiştir. Atık Mg talaşından hidrojen üretimi gerçekleştirilmiş ve H₂ gazı üretim profilleri aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: H₂ üretimi, atık magnezyum, hidroliz, sirke.

Hydrogen Gas Production from Chip Magnesium Waste and Investigation of Rate Profiles

ABSTRACT

In recent years, researches about the use of hydrogen (H₂) as a high-potential energy carrier and replacement with current systems have been enhanced. Production of H₂ with zero emission, safe storage, efficient distribution and, highly efficient energy conversion in end-use are the most important factors for popularizing the use of hydrogen energy systems in daily life. The main target is to develop alternative techniques to produced hydrogen with zero emission instead of fossil-based sources. In particular, magnesium (Mg) from light weight metals has been gain attention to achieve this target. While, Mg and Mg alloys are mainly used as a raw material in automotive, space engineering, metallurgy and chemistry sectors, cells and cathodic protection, %50 of raw Mg is formed as a waste. However, only 33% of these wastes are classified based on waste managent and reused is being possible.

In this research article, the evaluation of the industrial waste grade Mg chips in the production of H₂ gas is studied. H₂ production is carried out based on the hydrolysis reaction and it is necessary to use an activator which accelerates the passage of H⁺ ions and chlorine salts, metals and acids are preferred for this purpose. The usage of different concentrations of vinegar solutions (0.8-4 % wt. acetic acid, CH₃COOH) as an activator in hydrolyses meduim was investigated. Hydrogen prodcutuon was carried our from waste Mg chip and H₂ gas production profiles were illuminated.

Keywords: H₂ production, waste magnesium, hydrolysis, vinegar.

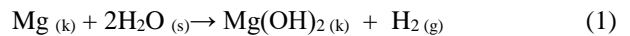
1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde, dünyadaki ekonomik sürdürülebilirliği ve gelişmeyi devam ettirebilmek için gerek duyulan enerji en çok kömür ve doğal gaz gibi hidrokarbon kökenli fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Gelecek 50-60 sene içerisinde fosil yakıtların tükeneceği gerçeği, enerji sistemlerinin revize edilmelerini ve yenilenebilir temiz enerji kaynaklarına yönelimi zorunlu hale getirmiştir.

Temiz bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen (H₂) gazının yakıt pillerinde elektriğe dönüşümü ile başta ulaşım

sektörü ve endüstriyel uygulamalarda kullanımının yaygınlaşarak geleceğin enerjisi olacağı kabul edilmektedir [1,2]. H₂'nin enerji taşıyıcısı olarak kullanımının yaygınlaşması için sıfır emisyonla verimli bir kaynaktan üretilmesi gerekmektedir. Özellikle, magnezyum (Mg) içerikli kompozitlerin düşük ağırlıklı ve maliyetli olmaları bu alanda kullanımlarına olanak sağlamaktadır [3-7].

Mg ile su arasında gerçekleşen hidroliz reaksiyonu sonucunda ($\Delta H = -354 \text{ kJ/mol}$) H₂ gazı üretilmekte ve yan ürün olarak magnezyum hidroksit (Mg(OH)₂) oluşmaktadır (Eşitlik 1) [8].



*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : akanturk@yildiz.edu.tr

Mg metalinin, H₂ üretiminde daha etkin kullanılabilmesi amacıyla yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi gereklidir. Bu amaçla, mekanik alaşımlandırma metodunun kullanılması önerilmektedir [9]. Bir toz işleme tekniği olan mekanik alaşımlandırma, belirli zaman aralıklarında ve atmosferde, kaba konulan farklı büyüklükteki bilyalar ile öğütme şeklinde gerçekleştirilmektedir [10].

Mg ve kompozitlerine uygulanan mekanik alaşımlandırma ve H₂ gazı üretiminde kullanılmaları üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Sun Q. vd. (2015), Mg'a farklı oranlarda (% 2, 4, 6, 8 ve 10 ağı.) kobalt klorür (CoCl₂) tuzu ekleyerek, argon atmosferi altında paslanmaz çelik bilyalar (çap 5.1mm; 1:10 katı:top) ile 1 saat boyunca öğütme işlemini gerçekleştirmiş ve elde edilen kompozitlerden H₂ gazı üretmişlerdir. Farklı miktardaki tuz içeriğinin H₂ gazı üretim verimi üzerindeki etkisi incelenerek ve tuz içeriğinin artmasıyla H₂ gazı üretim veriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Cl⁻ iyonları başlangıç aşamasında metal hidroksit tabakası oluşumunu önleyerek, su iyonlarının metal yüzeyinden iç kısımlara geçişine olanak sağladığı ve bu durumun sonucunda Cl⁻ iyonlarının tepkimenin ilerlemesine yardımcı olduğu sonucuna varmışlardır [11].

Grosjean ve Roue (2006), Mg ve MgH₂'nin saf su ve 1 M KCl içerisindeki H₂ üretimini incelemişlerdir. Öğütme süresi (0.5, 3 ve 10 saat), tuz miktarı (%1, %3 ve %10 mol) ve tuz bileşikleri (KCl, NaCl, LiCl ve MgCl₂) gibi reaksiyon parametrelerinin, hidroliz reaksiyonunun dönüşümü ve kinetiğine üzerine olan etkilerini belirlenmiştir. Mg ve Mg-Ni kompozitlerinde yüksek enerjili öğütme uygulanması ve 1 M KCl çözeltisi varlığında daha etkin ve hızlı hidroliz gerçekleştirdiğini tespit etmişlerdir [12]. Liang vd. (2016), kimyasal madde üreten fabrikasından temin edilen Al (%99 saf)'dan H₂ üretimi için kobalt (Co), demir (Fe) ve nikel (Ni) katkılarının etkisini incelemişlerdir. Sadece deiyonize su ve Al eklenecek yapılan denemeler sonucunda H₂ üretiminin gerçekleşmediği ve özellikle Co eklenmesiyle Al-H₂O reaksiyonunun başladığını belirtmişlerdir. Katkılandırma ile reaksiyon esnasında oluşan alümina oksit (Al₂O₃) tabakası hızlıca kırılarak Al-H₂O arasındaki tepkime hızlandırarak ve H₂ üretimi etkin hale getirdiğini belirtmişlerdir [13]. H₂ gazı üretimi Mg metalinin yanı sıra, kompozitlerinden [14] ve magnezyum hidrür (MgH₂)'den gerçekleştirebilmektedir [15-19]. Daha önce Mg atıklarına yönelik gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda, hidroliz ortamına eklenen nikel, kobalt, bakır, demir ve mangan (NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂, FeCl₃ ve MnCl₂) klorür tuzlarının H₂ gazı üretimi üzerine olan etkilerini inceleyerek en etkin aktivatörün NiCl₂ olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 1. Sirke çözeltilerinin pH ve iletkenlik değerleri (pH and conductivity values of vinegar solutions)

Konsantrasyon, % ağı.	pH	İletkenlik, $\mu\text{s.cm}^{-1}$
0.8	2.80	848
1.6	2.73	1370
2.4	2.68	1776
3.2	2.65	2170
4.0	2.62	2550

[20]. Bununla birlikte, NiCl₂ eklenmiş Marmara ve Ege deniz suları kullanıldığında H₂ üretimi sırasıyla 127 ml.g⁻¹.sn⁻¹ ve 380 H₂ ml.g⁻¹.sn⁻¹ hızlarına ulaşmıştır [21].

Bu çalışmada ise, farklı konsantrasyonlarda biyo-bozunur özellikte aktivatör olan sirke varlığında talaş Mg atıklarından hidrojen üretimi incelenmiş ve hız profilleri oluşturulmuştur.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

2.1. Hammadde ve Karakterizasyon (Materials and Characterization)

Deneysel çalışmalarda, altın fabrikası plastik kalıplama esnasında atık ürün olarak açığa çıkan talaş Mg hammadde olarak kullanılmıştır. Vakum altında muhafaza edilen atıklar hiçbir ön işlem uygulanmadan deneysel çalışmalarda kullanılmışlardır. Malzemelerin kristal faz özellikleri X-Işınları Difraktometresi (XRD, Philips Panalytical X'Pert Pro, CuK α), elementel dağılımı X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF, Panalytical Minipal4, Standartless Software) ve yüzey özellikleri ise Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM, CamScan, 4nm Au kaplama) enstrümantal analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

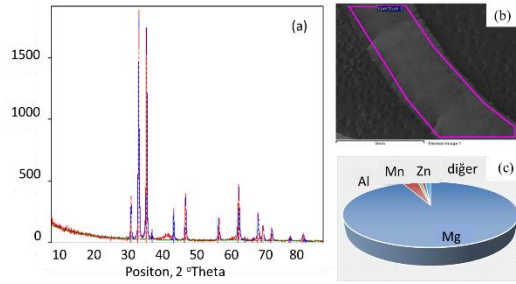
2.2 Hidrojen Gazı Üretimi ve Hız Profillerinin İncelenmesi (Hydrogen Gas Production and Investigation of Rate Profiles)

H₂ gazı üretimi, sıcaklık kontrollü sızdırmaz bir pyrex reaksiyon balonu, gaz transfer boruları ve üretilen H₂ gazının toplandığı mezürden oluşan suyun yer değiştirme prensibini temel alan sistem kullanılarak incelenmiştir. Oda sıcaklığında, Mg atığı (0.01 g) ve sirke (5 ml, 0.8-4% ağı.) çözeltileri 750 rpm hızda karıştırılmış ve üretilen H₂ gazı miktarı belirli sürelerde okunmuştur. Deneysel çalışmalarda, H₂ gazı çıkışı tamamlanana kadar beklenmiş ve üretilen H₂ gazı hacmi zamana karşı grafiğe geçirilerek elde edilen üretim hız profilleri farklı bölgelere ayrılarak ayrıntılı olarak incelenmiştir. Saf su ile gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu ile Mg atıklarından H₂ üretilememiştir. Üzüm sirkesi, ev kullanımı amaçlı Vatan marka olup marketten satın alınmıştır. % 4.0 ağı. lık asetik asit içeren sirke, saf su (6.8 pH, 1.5 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) ile farklı konsantrasyonlara (% 3.2, 2.4, 1.6 ve 0.8 ağı.) seyreltilerek aktivatör olarak kullanılmıştır (Çizelge 1). Sirke çözeltilerinin konsantrasyonunun artması ile ortamın asidik özelliği ve iletkenlik değeri artış göstermiştir. Bu değerler, hidroliz ortamındaki H⁺ iyonlarının taşınma hızının artış gösterdiğini ifade etmektedir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1 Magnezyum Atığının Karakterizasyonu (Characterization of Waste Magnesium)

Talaş Mg'ye ait karakterizasyon sonuçları Şekil 1'de verilmektedir. Kristal ve yüzey özellikleri, elementel dağılımı sırasıyla XRD (a), SEM (b) ve XRF (c) teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

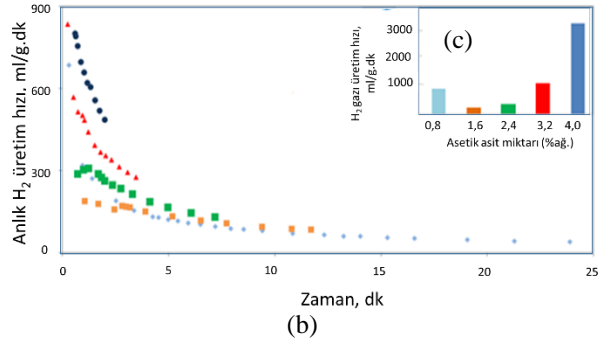
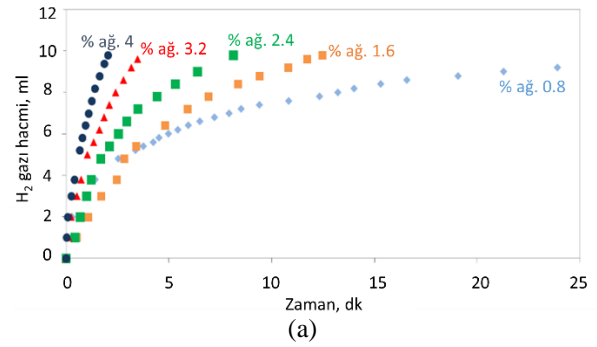


Şekil 1. Talaş Mg'ye ait karakterizasyon sonuçları: (a) XRD paterni, (b) SEM görüntüsü (39X), (c) elementel dağılım (Characterization results of Mg chips: (a) XRD paterni, (b) SEM image, (c) elemental distribution)

XRD analiz sonuçlarına göre kristal yapıdaki ana fazın magnezyum olduğu ve 00-035-0821 numaralı PDF kartı ile eşleştiği belirlenmiştir (Şekil 1a). Bununla beraber, alüminyum (Al, 01-089-2769) ise ikincil faz olarak tespit edilmiştir. Şekil 1b'de verilmekte olan SEM görüntüsü incelendiğinde talaş yapı üzerinde bölgesel çatlaklar tespit edilmiştir. Hammaddenin elementel dağılımı ise XRF analizi ile belirlenmiştir (Şekil 1c). Majör ve minör elementel analiz sonuçları incelendiğinde, majör elementler olarak % 93.30 Mg ve % 3.66 Al içermektedir. Bununla beraber, %0.90 Mn ve % 0.87 Zn içeren numunede krom (Cr), kalsiyum (Ca), kükürt (S), bakır (Cu), kobalt (Co), nikel (Ni) elementlerinin minör miktarlarda (<0.15) bulunmaktadır [22].

3.2 Hidrojen Gazı Üretiminin İncelenmesi ve Hız Profillerinin Belirlenmesi (Hydrogen Gas Production and Investigation of Rate Profiles)

Farklı sirke konsantrasyonlarında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu ile talaş hammaddesinden üretilen H₂ gazı miktarı, anlık ve başlangıç hız değerlerine ait profiller Şekil 2'de verilmektedir. Şekil 2a'da farklı konsantrasyonlardaki sirke çözeltileri ortamında zamana karşı üretilen hacimsel H₂ gazı miktarları verilmiştir. % 0.8 ağırlık asetik asit içeren sirke çözeltisi varlığında 9.8 ml H₂ gazı üretimi 30.78 dk sonunda tamamlanmıştır. Hidroliz ortamında aktivatör konsantrasyonunun üç



Şekil 2. Farklı sirke konsantrasyonları elde edilen H₂ üretim hacmi (a) ve hızları (b) (H₂ production volume (a) and rate (b) in the presence of different vinegar-acidic acid concentration)

Reaksiyon süresindeki azalma, hidroliz çözeltisinin iletkenlik değerinin ve H⁺ iyonlarının taşınım hızının artması sonucu Eşitlik 1'de verilmekte olan hidroliz reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi ile mümkün olmuştur. Şekil 2b ve 2c'de farklı konsantrasyonlardaki sirke ortamında H₂ gazı üretimi anlık ve başlangıç hız profilleri verilmiştir. H₂ üretim başlangıç hızı % 0.8 ağırlık asetik asit içeren sirke ortamında 685 H₂ ml.g⁻¹.dk⁻¹ olarak hesaplanmış iken konsantrasyonun % 4.0 ağırlık asetik asit içeren sirke ortamında kullanımı ile hızı 3.5 katına çıkarmıştır. En hızlı ve en verimli hidroliz tepkimesi % 4.0 ağırlık asetik asit aktivatörünün kullanıldığı denemelerde elde edildiği tespit edilmiştir. Çizelge 2 incelendiğinde, 3 farklı bölgede H₂ üretiminin farklı

Çizelge 2. Hız profili bölgeleri ve H₂ üretim hızları (Rate profile regions and H₂ production rate)

Hız Bölgeleri	1. Bölge		2. Bölge		3. Bölge	
Asetik asit miktarı, % ağırlık	Sınırları, dk	Hız, ml.g ⁻¹ .dk ⁻¹	Sınırları, dk	Hız, ml.g ⁻¹ .dk ⁻¹	Sınırları, dk	Hız, ml.g ⁻¹ .dk ⁻¹
1.6	0- 2.73	1370	3.08-8.53	40	8.53-30.78	11
2.4	0- 2.68	1776	2.45-5.21	80	5.21-12.46	41
3.2	0- 2.65	2170	1.67-3.27	141	3.27-8.13	59
4.0	0- 2.62	2550	0.96-1.85	211	1.85-3.71	163

katına çıkarılması (% 2.4 ağırlık asetik asit) ile tamamlanma süresi 8.13 dk ve beş katına çıkarılması (% 4 ağırlık asetik asit) ile 2.02 dk düşüş göstermiştir. En hızlı H₂ üretimi, % 4 ağırlık asetik asit içeren sirke çözeltisi ortamında gerçekleşmiştir.

hızlarla gerçekleştiği görülmektedir. Asetik asit ortamının konsantrasyonundaki değişimin üretim profili bölge sayısını değiştirmemiş olmasıyla beraber, reaksiyon hızlarını etkilediği dikkat çekmektedir.

3 bölge hız profillerine göre en hızlı reaksiyon % 4.0 ağırlık asetik asit ortamında büyük bir farkla daha hızlı şekilde gerçekleşmiş olup 1., 2. ve 3. bölgelerde sırasıyla 569

ml.g⁻¹.dk⁻¹, 430 ml.g⁻¹.dk⁻¹ ve 259 ml.g⁻¹.dk⁻¹ H₂ hızına sahip oldukları belirlenmiştir.

Tüm konsantrasyonlarda, hız profil 1. bölgeden 3. bölgeye üretim ilerlemesi ile H₂ üretim hızında düşüş olduğu görülmüştür. Hiçbir ön işlem uygulanmadan kullanılan talaş formundaki Mg atığının, % 4.0 ağırlık asetik asit varlığındaki oda sıcaklığındaki hidrolizi ile üretilen H₂ gazının ortalama hızı 419.33 ml.g⁻¹.dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

sirke aktivatörü varlığında gerçekleşen hidroliz reaksiyonunun üretim hızı benzer çalışmalar ile karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür: Mg metalinden CoCl₂ varlığında, 50 °C’de 558.60 ml.g⁻¹.dk⁻¹ [11]; saf Mg metalin kullanılarak 0.017 ml.g⁻¹.dk⁻¹ [14], Mg-Ce-Ni alaşımının performansı ilk 1.5 dk. içerisinde 276 ml.g⁻¹.dk⁻¹ [17], La-Mg hidrürden su ortamında 40.1 ml.g⁻¹.dk⁻¹ [19] ve granül Mg metalinin asetik asit ortamında 370 ml.g⁻¹.dk⁻¹ [23]’lık hız değerleri ile H₂ üretimi gerçekleştirildiği araştırmacılar tarafından yayınlanmıştır.

6. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada, geleceğin enerji taşıyıcısı olarak görülen H₂ enerjisi sistemi için hidroliz yöntemiyle atık Mg talaşından H₂ üretimi incelenmiştir. Hidroliz ortamının daha iletken olmasını sağlamak için farklı asetik asit konsantrasyonlarda (% 0.8-4 ağırlık) sirke çözeltileri kullanılmış ve hız profilleri incelenmiştir.

Sirke-asetik asit aktivatör konsantrasyonunun artmasıyla, hidroliz reaksiyonu daha hızlı gerçekleşmekte olup daha verimli H₂ üretimi için ticari üzüm sirkesinin seyreltilmeden kullanımı gerekmektedir. Başta otomotiv sektörü olmak üzere Mg metali kullanılan endüstrilerde atık yönetimi kapsamında, atığın depolanmadan kurum içi enerjinin bir kısmının sağlanması değerlendirilmesi ve yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere H₂ gazının üretiminde kaynak olarak kullanılması önerilmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü’ne (Proje No: 2016-07-01-YL05) desteklerinden ötürü teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Uan J.Y., Yu S.H., Lin M.C., Chen L.F. and Lin H.I. “Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 6137-6142, (2009).
- [2] Jain I.P., Lal C. and Jain A. “Hydrogen storage in Mg: a most promising material”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 5133-5144, (2010).
- [3] Wang S., Sun L.X., Xu F., Jiao C.L., Zhang J., Zhou H.Y., Huang F.L. “Hydrolysis reaction of ball-milled Mg-metal chlorides composite for hydrogen generation for fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 6771-6775, (2012).

- [4] Yu S.H., Uan J.Y. and Hsu T.L. “Effects of concentrations of NaCl and organic acid on generation of hydrogen from magnesium metal scrap”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 3033-3040, (2012).
- [5] Liu Y., Wang X., Dong Z., Liu H., Li S., Ge H., and Yan M. “Hydrogen generation from the hydrolysis of Mg powder ball-milled with AlCl₃”, *Energy*, 53: 147-152, (2013).
- [6] Yavor Y., Goroshin S., Bergthorson J. M., and Frost, D. L. “Comparative reactivity of industrial metal powders with water for hydrogen production”, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 40(2): 1026-1036, (2015).
- [7] Javaid A., Essadiqi E., Bell S., and Davis B. “Literature review on magnesium recycling” *Magnesium Technology*, 7-12, (2006)
- [8] Zou M.S., Guo X.Y., Huang H.T., Yang R.J. and Zhang P. “Preparation and characterization of hydro-reactive Mg-Al mechanical alloy materials for hydrogen production in seawater”, *Journal of Power Sources*, , 219: 60-64, (2012).
- [9] Zou M.S., Yang R.J., Guo X.Y., Huang H.T., He J.Y. and Zhang P. “The preparation of Mg-based hydro-reactive materials and their reactive properties in seawater”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 6478-6483, (2011).
- [10] Suryanarayana C., Ivanov E. and Boldyrev V.V. “The science and technology of mechanical alloying”, *Materials Science and Engineering: A*, 304-306: 151-158, (2001).
- [11] Sun Q., Zou M., Guo X., Yang R., Huang H. and Huang P., “A study of hydrogen generatiy reaction of an activated Mg-CoCl₂ (magnesium-cobalt chloride) composite with pure water for portable applications”, *Energy*, 79: 310-314, (2015).
- [12] Grosjean, M. H. and Roue, L., “Hydrolysis of Mg-salt and MgH₂-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production”, *Journal of Alloys and Compounds*, 416: 296-302, (2006).
- [13] Liang J., Gao L.J., Miao N.N., Chai Y.J., Wang N. and Song X.Q. “Hydrogen generation by reaction of Al-M (M=Fe,Co,Ni) with water”, *Energy*, 113: 282-287, (2016).
- [14] Oh S., Kim M., Eom K., Kyung J., Kim D., Cho E. and Kwon H. “Design of MgNi alloys for fast hydrogen generation from seawater and their application in polymer electrolyte membrane fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 5296-5303, (2016).
- [15] Huang M., Ouyang L., Wang H., Liu J., and Zhu M. “Hydrogen generation by hydrolysis of MgH₂ and enhanced kinetics performance of ammonium chloride introducing”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 6145-6150, (2015).
- [16] Grosjean M. H., Zidoune M., Roue L., and Huot J.-Y. “Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31: 109-119, (2006).
- [17] Huang J.M., Ouyang L.Z., Wen Y.J., Wang H., Liu J.W., Che, Z.L. and Zhu M., “Improved hydrolysis properties of Mg₃RE hydrides alloyed with Ni”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 6813-6818, (2014).
- [18] Ouyang L.Z., Wen Y., Xu Y., Yang X.S., Sun L.X. and Zhu M. “The effect of Ni and Al addition on hydrogen generation of Mg₃La hydrides via hydrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 8161-8165, (2010).